

**REMARKS**

Review and reconsideration on the merits are requested.

In the present Amendment, claim 9 has been amended to correct an inadvertent error, and claim 11 has been amended by adding a period at the end of the sentence.

Claims 14 - 20 have been newly added and depend directly or indirectly from claim 9. Specifically, claims 14 - 20, directed to the method according to claim 9, further define the sealant composition by incorporating the subject matter recited in original claims 2-8, respectively. No new matter has been added. Support for the amendments can be found, in original claim 9, for example.

Entry of the Amendment is respectfully submitted to be proper. Upon entry of the Amendment, claims 1-20 will be all the claims pending in the application.

The following documents were submitted in the Rule 1.111 Amendment filed on October 15, 2008:

Document 1: ARONIX CATALOGUE, issued by TOAGOSEI CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD. on July 1, 1993.

Document 2: Journal of Paint Technology, p76-118, Vol 42 (1970).

Document 3: Journal of the Adhesion Society of Japan, p51-54, Vol. 22 (1986).

Applicants now submit, for Examiner's consideration, a partial English translation and explanation of the relevant sections of Documents 1, 2 and 3 pertaining to the solubility parameter.

Also, a new Document 4 is submitted herewith together with a partial English translation describing the unit of solubility parameter.

**Document 1: ARONIX CATALOGUE, issued by TOAGOSEI CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD. on July 1, 1993.**

Part A on page 2 states in pertinent part:

“Kind of ARONIX : ARONIX is classified as set forth in the following table, depending on a structure of resin and the number of acryloyl group.

Specific Acrylate”

Part B on page 2 states in pertinent part:

“Trifunctional M-309 Trimethylolpropanetriacrylate TMPTA Low Viscosity”.

Part C on page 5:

Product Name (Abbreviation)	Classification	Structure Formula	Tone (APHA)	Viscosity (cps/°C)	Solvent Content (%)	Acid Value (mgKOH/g)	Specific gravity (/°C)
-----------------------------	----------------	-------------------	-------------	--------------------	---------------------	----------------------	------------------------

Part D on page 5:

M-309 (TMPTA)	---	$\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2)_3$ $-\text{CCH}_2\text{CH}_3$	200 or less	80-140/25	1 or less	0.5 or less	1.111/25
---------------	-----	---	-------------	-----------	-----------	-------------	----------

**Document 2: Journal of Paint Technology, p76-118, Vol. 42 (1970).** (Please see the attached sheets).

On page 76, the solubility parameter ( $\delta$ ) is defined by the following formula 1):

$$\delta = (\Delta E/V)^{1/2} \quad 1)$$

$\Delta E$ : internal energy (unit:  $\text{cal} \cdot \text{mol}^{-1}$ )

V: mole volume (unit:  $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ )

Thus, the unit of solubility parameter

$$\begin{aligned} (\Delta E/V)^{1/2} &= [(\text{cal} \cdot \text{mol}^{-1}) / (\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})]^{1/2} \\ &= (\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2} \end{aligned}$$

On page 115, as a unit of the solubility parameter ( $\delta$ ), the following is described in Table 1:

$$(\text{cal/cc})^{1/2} = (\text{cal/cm}^3)^{1/2}$$

**Document 3: Journal of The Adhesion Society of Japan, p. 51-54, Vol. 22, (1986).**

Part A on page 51: The reports by Small, Hoy and Fedors, who expect a SP value of polymer, are described in detail.

1. Case of Small<sup>2)</sup>

In the report of 1953, he started to discuss a thermodynamics of solution. The article, which exceeds a compacted 8-page, is basic and sufficient to study. However, in this portion, all are abbreviated, but only an expectation of SP value is described. The formula by Small is simple and is the following formula (1), which relates to a repeating unit of polymer:

$$\text{SP} = \delta = \Sigma F/V(1)$$

He calls “F” as “molar-attraction constant”, which is a value in Table 1. “V” is a molar volume ( $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ ). The unit of F is  $(\text{cal cm}^3)^{1/2} \text{mol}^{-1}$ .

On page 51, Small estimates a solubility parameter ( $\delta$ ) by the following formula (1).

$$\delta = \Sigma F/V$$

F: molar-attraction constant (unit:  $(\text{cal cm}^3)^{1/2} \text{mol}^{-1}$ )

V: mole volume (unit:  $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ )

Thus, the unit of solubility parameter is calculated back as set forth below.

$$\begin{aligned}\delta &= [(\text{cal cm}^3)^{1/2} \text{mol}^{-1}] / [\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}] = [(\text{cal cm}^3)^{1/2}] / [\text{cm}^3] \\ &= (\text{cal})^{1/2} (\text{cm}^3)^{1/2} (\text{cm}^3)^{-1} \\ &= (\text{cal})^{1/2} (\text{cm}^3)^{-1/2} \\ &= (\text{cal/cm}^3)^{1/2}\end{aligned}$$

**Document 4: "Basic Polymer Chemistry", pages 297 to 298, February 10, 2001.**

Part A

"The cohesive energy is expressed per unit volume. Thus, the unit is cal/cc. It is a cohesive energy density (CED). Further, the square root of the CED is called as a solubility parameter (SP)".

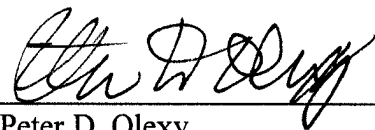
In addition, please see the subject matter indicated by the arrow heads on page 298.

With respect to the terminology "chrysanthemum-like element", Applicants further submit that the term is well known in the art to describe the shape of a creased matter formed by a number of ridges and grooves in a cylindrical shape.

In view of the above, reconsideration and allowance of this application are now believed to be in order, and such actions are hereby solicited. If any points remain in issue which the Examiner feels may be best resolved through a personal or telephone interview, the Examiner is kindly requested to contact the undersigned at the telephone number listed below.

The USPTO is directed and authorized to charge all required fees, except for the Issue Fee and the Publication Fee, to Deposit Account No. 19-4880. Please also credit any overpayments to said Deposit Account.

Respectfully submitted,



Peter D. Olexy  
Registration No. 24,513

SUGHRUE MION, PLLC  
Telephone: (202) 293-7060  
Facsimile: (202) 293-7860

WASHINGTON DC SUGHRUE/265550

**65565**

CUSTOMER NUMBER

Date: November 17, 2008

# アロニックスの種類

アロニックスは、樹脂の構造、アクリロイル基の数により下表のように分類されます。

## 特殊アクリレートー

単官能	M-101	フェノールEO変性(n=2)アクリレート		低粘度
	M-102	フェノールEO変性(n=4)アクリレート		低毒性
	M-111	ニルフェノールEO変性(n=1)アクリレート		良柔軟性
	M-113	ニルフェノールEO変性(n=4)アクリレート		
	M-117	ニルフェノールPO変性(n=2.5)アクリレート		
	M-120	2-エチルヘキシルカルビトールアクリレート	N-VP	
	M-150	N-ビニル-2-ピロリドン		
2官能	M-210	ビスフェノールA EO変性(n=2)ジアクリレート	A-BPE4	低粘度
	M-215	イソシアヌレートEO変性ジアクリレート	TPGDA	低毒性
	M-220	トリプロピレングリコールジアクリレート		
	M-233	ペンタエリスリトールジアクリレートモノステアレート	TEGDA	
	M-240	テトラエチレングリコールジアクリレート(n=4) (PEG#200)	PEGDA	
	M-245	ポリエチレングリコールジアクリレート(n=9) (PEG#400)		
	M-260	ポリエチレングリコールジアクリレート(n=14) (PEG#600)	PPGDA	
3官能	M-270	ポリプロピレングリコールジアクリレート(n=12)		
	M-305	ペンタエリスリトールトリアクリレート	PETA	低粘度
	M-309	トリメチロールプロパントリアクリレート	TMPTA	
	M-310	トリメチロールプロパンPO変性(n=1)トリアクリレート		低毒性
	M-315	イソシアヌレートEO変性トリアクリレート		高硬化性
	M-320	トリメチロールプロパンPO変性(n=2)トリアクリレート		
	M-350	トリメチロールプロパンEO変性(n=1)トリアクリレート		
多官能	M-360	トリメチロールプロパンEO変性(n=2)トリアクリレート		
	M-400	シベンタエリスリトールペンタ及びヘキサアクリレート	DPHA	低毒性 高硬化性 高硬度
	M-450	ペンタエリスリトールテトラアクリレート		

## ウレタンアクリレートー

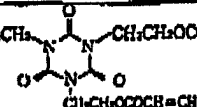
2官能	M-1100	黄変型	中硬質タイプ
	M-1200	無黄変型	中硬質タイプ
	M-1210	無黄変型	低ヤング率
	M-1310	黄変型	軟質タイプ
	M-1600	無黄変型	速硬化・中硬質タイプ

## 特殊アクリレートー

単官能	M-5000 シリーズ	-COOH, -OH 基 含有モノマー
-----	-------------	---------------------

## ポリエステルアクリレートー

2官能	M-6000 シリーズ	低毒性、低粘度
多官能	M-7000 シリーズ	低毒性、高光沢、高硬化性
	M-8000 シリーズ	低毒性、高硬度、高硬化性
	M-9000 シリーズ	耐熱性、高硬度、高硬化性

品名 (JIS)	用途	化学式	比重 (25℃)	粘度 (25℃)	凝固点 (℃)	溶解性	特性
M-805 (PETA)		$(CH_2=CHCOOCH_2)_n-CCH_2OH$ ペンタエリスリトールトリアクリレート	300以下	400-800/25	1以下	4以下	1.181/25
M-809 (PETA)		$(CH_2=CHCOOCH_2)_n-CCH_2CH_3$ トリメチロールプロパントリアクリレート	200以下	80-140/25	1以下	0.5以下	1.111/25
M-810	特殊アクリレート (3官能)	$(CH_2=CHCO-(OC_2H_5)_n-OCH_2)_n-CCH_2CH_3$ トリメチロールプロパンPO変性(n=2)トリアクリレート	400以下	50-110/25	1以下	1以下	1.061/25
M-815		$CH_2=CHCOOCH_2CH_2$  $CH_2CH_2OCOCH=CH_2$ インシリアル変性PO変性トリアクリレート	500以下	500- 1,200/50	1以下	1以下	1.388/21
M-820		$[CH_2=CHCO-(OC_2H_5)_n-OCH_2]_n-CCH_2CH_3$ トリメチロールプロパンPO変性(n=2)トリアクリレート	500以下	70-170/25	1以下	1以下	1.043/25
M-830		$[CH_2=CHCO-(OC_2H_5)_n-OCH_2]_n-CCH_2CH_2$ トリメチロールプロパンPO変性(n=2)トリアクリレート	300以下	50-70/25	1以下	1以下	1.108/25
M-860		$(CH_2=CHCO-(OC_2H_5)_n-OCH_2)_n-CCH_2CH_3$ トリメチロールプロパンPO変性(n=2)トリアクリレート	300以下	65-85/25	1以下	1以下	1.108/25
M-800 (PETA)	特殊アクリレート (5官能以上)	$(CH_2=CHCOOCH_2)_n-C-O-C$ $\begin{matrix} CH_3O-R \\   \\ CH_2OOC-CH=CH_2 \end{matrix}$ R: HXは-CO-CH=CH <sub>2</sub> ペンタエリスリトールペンタアクリレート及びヘキサアクリレート	300以下	3,500- 6,500/25	1以下	3以下	1.188/25
M-880 (PETA)	特殊アクリレート (4官能)	$(CH_2=CHCOOCH_2)_n-C$ ペンタエリスリトールテトラアクリレート	200以下	60-100/50	1以下	1以下	1.185/50
M-5100	ウレタンアクリレート (2官能)	$CH_2=CHCOO-R'-OOCNH-$ $-(R-NHCOO-(ポリオール)-OOCNH)-$ $-R-NHCOO-R'-OCOCH=CH_2$	-	70,000- 130,000/50	-	-	1.203/21
M-5200			-	120,000- 220,000/50	-	-	1.293/21
M-5400			300以下	2,600- 3,200/25	1以下	3以下	1.065/25
M-5500			50以下	80,000- 160,000/50	-	-	-
M-5600			-	8,000- 12,000/50	-	-	-

# New Values Of the Solubility Parameters From Vapor Pressure Data

K. L. Hoy  
Union Carbide Corporation\*

The solubility parameters of a broad spectrum of solvents and chemicals are calculated from vapor pressure data using an expression derived from the relationship of Hildebrand. In the case of high boiling liquids, the available vapor pressure data are found to be unreliable when extrapolated to room temperature and an alternate method of calculation is proposed. A structure correlation is made using the method of Small and new values of the molar cohesion constants are developed. The problem of associations of certain molecular species is discussed and the concept of chameleonic character introduced as a qualitative explanation.

## INTRODUCTION

Although a few coatings chemists have long recognized the value of the contributions of Hildebrand, Flory, Scott, Huggins, and others, in the areas of polymer solubility and compatibility—only in recent years have the developed theories been applied to solve practical problems encountered in the coatings industry. Perhaps the reason for the long span of time between theory and application—nearly 60 years since the initial work by van Laar—has been the inability of the theory to adequately predict the behavior of the complex mixtures required for practical vehicle formulations. However, as the coatings industry becomes more sophisticated, the principles set forth by these and other workers are being increasingly adopted.

The mathematical description of the solution process as first proposed by van Laar and later developed by Hildebrand<sup>1</sup> and Scatchard<sup>2</sup> is centered around a concept introduced, and termed the "solubility parameter," by Hildebrand.

\* Coatings Materials, South Charleston, W. Va.

The classic compilation of data by Burrell<sup>3</sup> in the middle of the last decade has served as a basis for extending the usefulness of the concept by more recent workers including Lieberman,<sup>4</sup> Fraumitz,<sup>5</sup> Giddon,<sup>6</sup> and Crowley *et al.*<sup>7</sup> However, since the work of Burrell there has been no concerted effort to refine or expand this basic information.

The initial purpose of this work is not to seek explanations for notorious exceptions to the theory but rather to re-examine the source of the data and refine and expand it to a much broader working base.

## DISCUSSION

### Calculation of Solubility Parameter from Vapor Pressure Data

The solubility parameter is defined as:

$$\delta = \left( \frac{\Delta E}{V} \right)^{1/2}$$

where  $\delta$  is the solubility parameter,  $\Delta E$  the internal energy, and  $V$  the molar volume. Since  $\Delta E = \Delta H - P\Delta V$  the solubility parameter becomes:

$$\delta = \left( \frac{\Delta H - P\Delta V}{V} \right)^{1/2}$$

In the final analysis the calculation of the solubility parameter revolves around obtaining the value of the heat of vaporization. Burrell used an empirical equation developed by Hildebrand for hydrocarbon and assumed the vapors behaved ideally. The parameter was calculated by Burrell and then corrected according to several empirical rules he developed.

It was decided to recalculate values for the solubility parameters from vapor pressure data and to extend the list as much as possible.

A search of the literature reveals that one of the

Accurate expressions for calculating the heat of vaporization at a given temperature from available vapor pressure data is given by the Haggmacker<sup>2</sup> equations, (3) and (4):

$$P(V_g - V_l) = \frac{RT}{M} \sqrt{1 - \frac{P T_c^2}{P_c T^2}} \quad (3)$$

$$\Delta H = \frac{dp}{dt} \frac{RT^2}{MP} \sqrt{1 - \frac{P T_c^2}{P_c T^2}} \quad (4)$$

where  $V_g$  = the specific volume of the gas phase  
 $V_l$  = the specific volume of the liquid phase  
 $M$  = molecular weight  
 $R$  = gas constant  
 $T$  = temperature  
 $T_c$  = critical temperature  
 $P$  = pressure  
 $P_c$  = critical pressure  
 $\Delta H$  = heat of vaporization

Using equations (3) and (4) and vapor pressure in the form of the Antoine equation (5):

$$\log P = \frac{-B}{t + C} + A \quad (5)$$

where  $P$  = pressure in mm Hg;  $t$  = temperature in °C; and  $A$ ,  $B$ ,  $C$  are constants, it is possible to derive an expression for the solubility parameter as shown in equation (6):

$$s = \left[ \frac{RT}{M} \sqrt{1 - \frac{T_c^2}{T^2}} \frac{2.503 BT^2}{(t + C - 273.15)^2 - 1} - 1 \right]^{1/2} \quad (6)$$

Consequently, the following data are necessary to calculate the solubility parameter of a pure liquid at any desired temperature: Antoine constants  $A$ ,  $B$ , and  $C$ , critical temperature ( $T_c$ ), critical pressure ( $P_c$ ), density ( $\rho$ ), temperature ( $T$ ) in degrees abs., and molecular weight ( $M$ ).

Generally it is desirable to obtain the value of the solubility parameter at 25°C. In certain cases this temperature is beyond the range of the usual Antoine expression. An examination of the Antoine equation indicates the source of the error, illustrated by the somewhat exaggerated diagram shown in Figure 1. At pressures between  $P_1$  and  $P_2$ , the Antoine equation describes the vapor pressure-temperature relationship quite well. However, at lower and higher temperatures the deviation actually becomes intolerable and usually new sets of Antoine constants are obtained. Unfortunately, these new Antoine constants are not always available.

To circumvent this problem, an alternate means of reliably estimating the heat of vaporization at room temperature, from data at different (usually higher) values, is necessary. It has been found empirically that at pressures below atmospheric pressure the latent heat of vaporization follows the relationship:

$$\Delta H = \Delta H^\circ e^{-\frac{t}{2303}} \quad (7)$$

In logarithmic form this becomes:

$$\log \Delta H = \frac{-t}{2303} + \log \Delta H^\circ \quad (8)$$

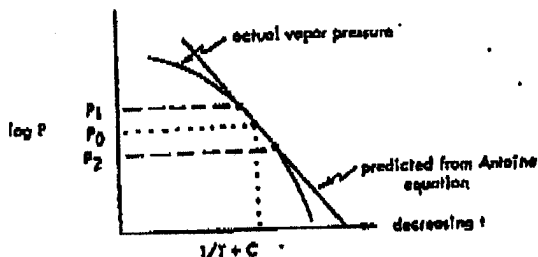


Figure 1—Illustration of fit of Antoine equation to experimental data (exaggerated for visual interpretation)

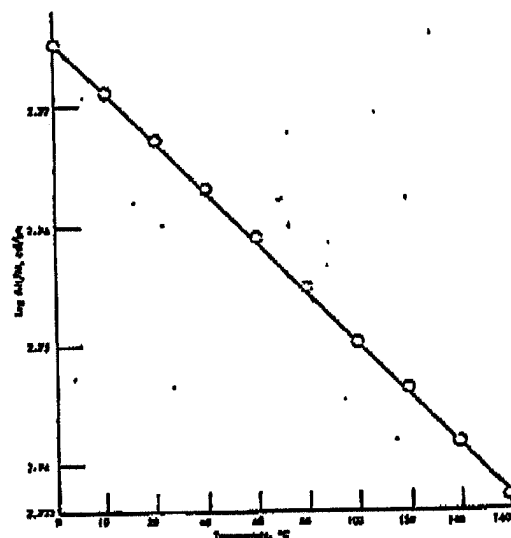


Figure 2—Effect of temperature on  $\log (\Delta H/M)$  of water

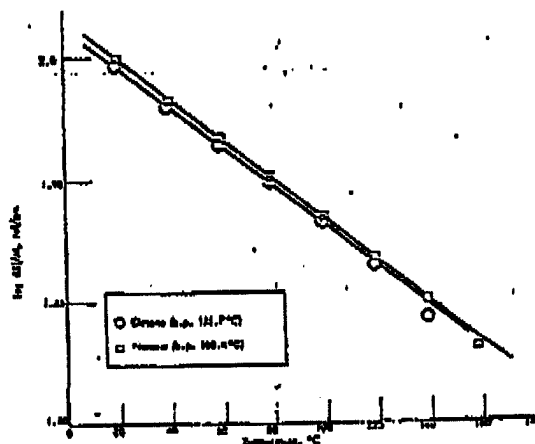


Figure 3—Effect of temperature on  $\log (\Delta H/M)$  of normal hydrocarbons



OR PRESSURE DATA

K. L. HOY

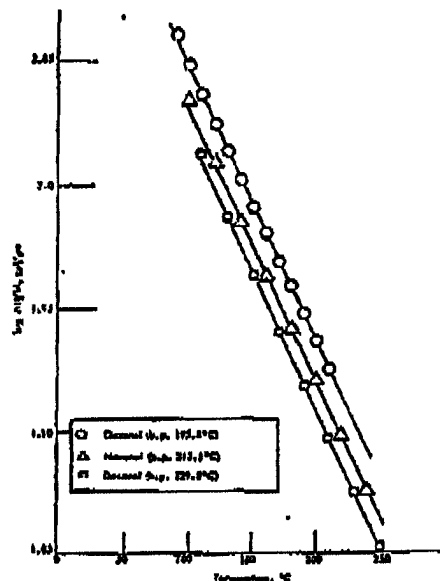


Figure 4—Effect of temperature on  $\log (\Delta H/M)$  of alcohols

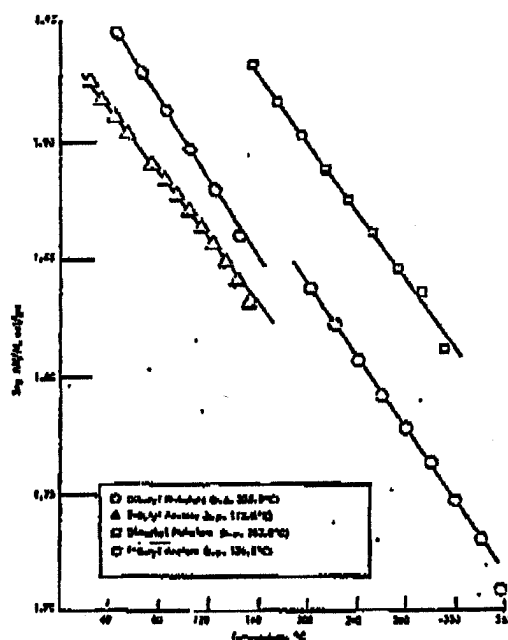


Figure 5—Effect of temperature on  $\log (\Delta H/M)$  of esters

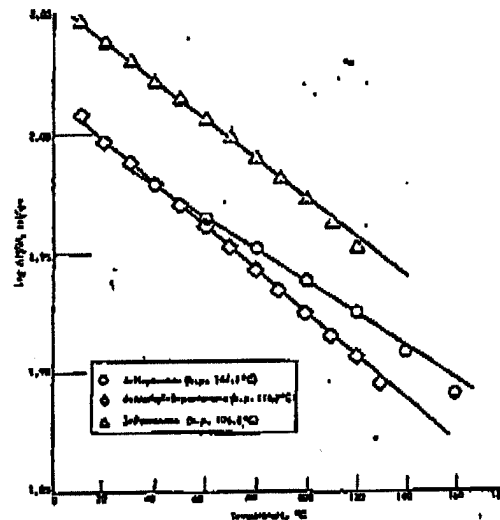


Figure 6—Effect of temperature on  $\log (\Delta H/M)$  of ketones

where  $\Delta H^\circ$  is the heat of vaporization at some standard temperature and  $m$  is a constant. A test of equation (8) is shown in Figures 2-6 for several different classes of compounds. As can be seen, the relationship seems to be quite general.

Using this relationship it is possible to estimate the heat of vaporization at 25°C by calculating the heat of vaporization in the temperature range in which the Antoine constants are valid and fitting these values into equation (8) to determine the slope ( $m$ ), and ( $\Delta H^\circ$ ). With these two constants the heat of vaporization at 25°C can be estimated. Table 1 shows the results of such an extrapolation for a variety of compounds. Based on these results it is believed that the maximum error is above  $\pm 4\%$  or translated in solubility parameter, approximately  $\pm 2\%$ .

The task of carrying out the calculations is relegated to a high speed digital computer. The data are tabulated in three forms: (1) an alphabetical listing, (2) a listing in order of increasing solubility parameters, and (3) in order of increasing boiling points. In addition to solubility parameters and boiling points, data on molecular weight, vapor pressure at 25°C and density in lbs./gallon at 25°C are included. Solubility parameter data for more than 690 compounds have been calculated and are shown in the tabulations. Some materials not normally considered solvents are included because of the usefulness of these data to chemists interested in finding reaction media for various processes. Moreover, it was desired to obtain as many different structural types as possible for a systematic correlation of structure and solubility parameter.

Table 1—Comparison of Estimated and Observed Values of Solubility Parameters

entry n/col			$H_{vap}$ cal/mole <sup>24</sup>	$\Delta H_{vap}$ (cal, cc) <sup>25</sup> /mole	$\delta^*$ (cal/cc) <sup>1/2</sup>	% Deviation in $\delta^*$
.752	Valeric acid	(Estimated)	16,308.40	1311.7	11.982	
.192		(Observed)	16,667.41	1321.5	12.091	0.90
.922	Methyl butanediol	(Estimated)	16,802.83	1310.1	12.374	
.714		(Observed)	16,989.57	1316.4	12.456	0.65
.327	Decane	(Estimated)	12,680.19	1540.3	7.848	
		(Observed)	12,735.77	1512.3	7.719	1.67
.121	Diethylbenzene	(Estimated)	12,320.92	1353.2	8.815	
.763		(Observed)	12,321.19	1334.8	8.712	1.18
.361	Diethylstyrene	(Estimated)	12,707.65	1343.9	9.015	
.707		(Observed)	12,431.63	1327.3	8.920	1.06
.931	p-Bromostyrene	(Estimated)	13,812.76	1319.4	10.050	
.862		(Observed)	13,540.33	1304.6	9.935	0.96
.229	1,4-Dichlorotoluene	(Estimated)	13,335.43	1295.7	10.005	
.025		(Observed)	13,322.99	1281.5	9.991	0.72

(1) Sum of Small's constants =  $\frac{R}{d} K M W$ .(2)  $\delta$  = Solubility parameter.

## Structure Correlations

Small<sup>6</sup> developed a method for estimating the value of the solubility parameter from chemical structure through additive group and constitutive molar attraction constants.

One of the objectives of the present project is to re-examine these molar attraction constants over a broad spectrum of compounds using multiple regression analysis. This is readily accomplished with high speed digital computers. In the course of this investigation it became apparent, as was expected, that the only compounds which did not reliably yield to analysis were the acids, alcohols and other compounds which are capable of association. The carboxylic acids, for example, were predictable only to the extent of  $\pm 15\%$ . It occurred to the author that since the simple analysis was based on monomeric acids, not the dimeric form, if the structural features of the dimers were

taken into account these compounds might fulfill the requirements for a successful analysis.

If it is assumed that carboxylic acids exist as dimers, then the following factors must be incorporated in the calculation of the solubility parameter. Equation (1) for solubility parameter can be expressed as:

$$\delta = \left( \frac{\Delta E_s}{M} \right)^{1/2} \quad (9)$$

where  $\delta$  = solubility parameter (cal/cc)<sup>1/2</sup>  
 $\Delta E_s$  = molar internal energy (cal/mole)  
 $M$  = molecular weight (gm/mole)  
 $\rho$  = density (gm/cc)

Table 3—Correlation of Molar Volume Cohesion Of Glycol-Ethers

Compound	Molar Volume Cohesion (cal-cc) <sup>1/2</sup> /mole (Observed)	(Calculated)	Error
Benzyl Cellosolve	1556.2	1577.7	1.4 %
Butyl Cellosolve	1501.4	1514.2	0.98 %
Cellosolve solvent	1043.7	1048.4	0.45 %
2-Ethylbutyl Cellosolve	1553.1	1543.9	0.72 %
2-Ethylhexyl Cellosolve	1733.0	1809.7	0.42 %
3-Nonyl Cellosolve	1638.2	1676.9	2.3 %
Hexyl Cellosolve	1594.3	1580.0	0.96 %
o-Methylbenzyl Cellosolve	1611.9	1674.5	3.3 %
Methyl Cellosolve	928.3	915.5	1.15 %
Nonyl Cellosolve	1892.9	1870.4	0.84 %
Phenyl Cellosolve	1441.0	1444.2	0.25 %
Butyl Carbitol	1676.5	1687.9	0.67 %
Carbitol solvent	1412.3	1422.1	0.68 %
2-Ethylbutyl Carbitol	1882.3	1917.6	1.5 %
3-Hexyl Carbitol	2125.1	2133.4	0.53 %
Hexyl Carbitol	1896.5	1933.7	1.5 %
Methyl Carbitol	1520.4	1526.2	0.3 %
Phenyl Carbitol	1894.7	1818.4	0.55 %
Propyl Carbitol	1586.9	1554.1	1.17 %

Table 2—Correlation of Molar Volume Cohesion Of Carboxylic Acids

Compound	Molar Volume Cohesion (cal-cc) <sup>1/2</sup> /mole (Observed)	(Calculated)	Error
Acetic acid	1053.0	1014.5	3.5 %
Acrylic acid	1239.1	1206.1	2.6 %
Butyric acid	1565.3	1546.1	1.3 %
3-Ethoxypropionic acid	2040.8	2027.8	0.6 %
2-Ethylbutyric acid	2084.7	2006.5	2.4 %
2-Ethylhexanoic acid	2487.8	2537.1	2.0 %
2-Ethyl-3-propyl acrylic acid	2612.6	2528.5	0.9 %
Hexanoic acid	2029.8	2077.7	0.09 %
Isobutyric acid	1475.9	1475.9	0.7 %
Methacrylic acid	1581.1	1461.1	3.2 %
2-Methyl pentanoic acid	1879.9	2003.6	6.6 %
Propionic acid	1322.7	1280.3	3.2 %
Tetrahydrobenzoic acid	2082.0	2099.6	0.85 %
Valeric	1815.3	1811.9	1.9 %

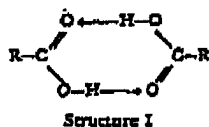
In the case of dimeric carboxylic acids, however, the actual molecular weight is two times the simple formula weight ( $M$ ), and the solubility parameter becomes:

$$\delta = \left( \frac{\Delta E_p}{M} \right)^{1/2} \cdot \sqrt{\frac{2}{2}} \quad (10)$$

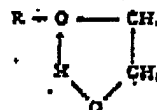
In a like manner the molar-volume cohesion ( $C$ ) for dimeric carboxylic acids is given by equation (11):

$$C = \left( \Delta E_p \frac{M}{V} \right)^{1/2} \cdot \sqrt{2} \quad (11)$$

The value of the solubility parameter of acetic acid when calculated from vapor pressure data and considered as an unassociated molecule is 13.01. However, when considered as a dimer, its value is 9.19. It is apparent that the dimeric form will have quite different solubility characteristics from the monomeric form, and it is therefore understandable that acetic acid is soluble in such diverse solvents as water ( $\delta = 23.5$ ) as well as heptane ( $\delta = 7.5$ ). Treatment of a series of 14 carboxylic acids by multiple regression analysis using the dimeric Structure I has given satisfactory results, as listed in Table 2.



Another group of solvents which have evaded correlation by simple structure considerations are the glycol-ethers.\* In these cases it is possible to postulate the



intramolecular-hydrogen bonded Structure II. Using this structure it is possible to correlate the molar volume cohesion by regression analysis. The results of these correlations are shown in Table 3.

In this analysis, as well as in the case of the acid, over 640 organic compounds were considered. The samples consisted of aliphatic hydrocarbons, aromatic hydrocarbons, ketones, esters, and ethers. The overall analysis is the most reliable to date and accounted for 98.80% of the residual sum of squares. The molar attraction constants generated are given in Table 4.

Interestingly, a cursory examination of the solubility characteristics of the glycol-ethers reveals that certain members of these series, like the acids, are capable of being dissolved in polar solvents (water) and non-polar solvents (heptane). See Table 5 for effects of these and other structures. It would appear

\* Cellosolve® and Carbitol® solvents, products of Union Carbide Corp.

Table 4—Molar Attraction Constants

Group	Molar Attraction ( $\delta$ ) (cal cc) <sup>1/2</sup> /mole	Group	Molar Attraction ( $\delta$ ) (cal cc) <sup>1/2</sup> /mole
-CH <sub>3</sub>	149.5	-S-	309.42
-CH <sub>2</sub> -	131.5	Cl	342.57
>CH-	85.99	Cl primary	305.06
-CH-	32.03	Cl secondary	304.27
CH <sub>2</sub> =	126.54	Cl aromatic	161.0
-CH=	121.53	Br	257.88
>C=	84.51	Br aromatic	205.50
-CH= aromatic	117.12	F	41.33
-C= aromatic	98.12		
-O- (ether, acetal)	114.98	Structure feature	
-O- epoxide	176.20	Conjugation	23.26
-COO-	335.59	C6	7.13
>C=O	282.86	Trans	18.50
-CHO	292.54	4 Membered ring	77.76
(CO) <sub>2</sub> O	567.39	5 Membered ring	30.99
-OH-	225.84	6 Membered ring	28.44
-R acidic dimer	50.47	Ortho substitution	9.60
OR aromatic	170.99	Meta substitution	6.6
NH <sub>2</sub>	226.56	Para substitution	40.33
-NH-	180.03		
-N-	61.08		
C≡N	334.56		
NCO	358.66		
		Base Value	155.1

K. L. HOY

Table 5—Effect of Structure on Solubility  
In Water and Hydrocarbon Solvent (Cont'd.)

Structure	Solubility in	
	H <sub>2</sub> O	Heptane
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CHCH}_3 \\   \quad   \\ \text{C}_6\text{H}_5-\text{O} \quad \text{O} \\   \quad   \\ \text{H} \end{array}$ ethoxy-2-propanol	∞	∞
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_3 \\   \quad   \\ \text{CH}_3-\text{O} \quad \text{O} \\   \quad   \\ \text{H} \end{array}$ 1-methoxy-2-propanol	∞	∞
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH} \\   \quad   \\ \text{CH}_2-\text{CH} \quad \text{CH}_2 \\   \quad   \\ \text{O} \quad \text{OH} \\   \quad   \\ \text{H} \end{array}$ 2-methyl 1,3 butanediol	∞	∞

that if the energy requirements can be fulfilled either by simple dimerization or intramolecular association, then that part of the molecule tends to adopt the character of the surrounding environment; i.e., in polar solvents the materials are capable of interacting as polar solvents, while in non-polar solvents the polar interactions are self-contained and the materials tend to behave in a non-polar manner. It is proposed that this ability to assume the character of the surrounding environment be termed "chameleonic" after the reptile which is able to assume the color of his background.

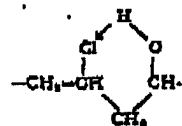
The chameleonic principle has wide ramifications when applied to practical problems; for example, the puzzling compatibility of the vinyl resin VAGH,\* as compared to vinyl resin VYHH,† VYHH is a vinyl chloride-vinyl acetate copolymer and VAGH is a back hydrolyzed version of VYHH. Yet VAGH has a broad

\* Backhydrolyzed vinyl resin VAGH, product of Union Carbide Corp.  
† Synthetic vinyl resin VYHH.



DR. K. L. HOY received the B.S. Degree from the University of Wyoming in 1950, and the Ph.D. Degree from the University of North Carolina in 1955. In 1955 he joined Union Carbide Corp. and is currently a Group Leader in the Research and Development Department. He has worked on vinyl polymers, solvents, plasticizers, urethanes, epoxies, and alkyds, with particular emphasis on coatings. At present his group is responsible for fundamental work in dispersion systems.

spectrum of compatibility with polar and relatively non-polar solvents and resins in contrast to VYHH. Further inclusion of other hydroxy containing monomers in the polymer do not produce the dramatic effect of the vinyl alcohol moiety. However, if the vinyl chloride-vinyl alcohol entity operates as a chameleonic Structure III then it would be expected that VAGH would have a unique broad spectrum compatibility and solubility which can not be duplicated by the use of other monomers such as hydroxy ethyl acrylate.



Structure III

This explains why certain glycol-ether\*\* solvents are useful as coupling solvents for solubilizing relatively non-polar resins in water. The use of glycol-ethers†† to prevent blushing and cratering of non-polar resins during drying under humid conditions can also be explained by the chameleonic principle.

#### SUMMARY

Over 680 values of the solubility parameter have been calculated from vapor pressure data and presented in tabular form. From the data obtained it has been possible to expand the usefulness of Small's Molar Cohesion constants. The chameleonic nature of associated molecules is discussed as a means of understanding certain observed physical phenomena, particularly puzzling solubility characteristics, of solvents which have evaded simple structure correlations.

#### ACKNOWLEDGMENT

The authors would like to acknowledge the invaluable work of Dr. R. A. Martin without whose service the mathematical analysis via computer would not have been possible. †

#### References

- (1) Hildebrand, J. H. and Scott, R. L., "The Solubility of Non-Electrolytes," 3rd ed. New York, Reinhold Publishing Corp., 1950.
- (2) Seatchard, G., *Chem. Rev.*, **3**, 321 (1951).
- (3) Burrell, H., *Official Digest*, **37**, No. 589, 726 (1955).
- (4) Lieberman, E. P., *Official Digest*, **34**, No. 444, 80 (1952).
- (5) Blanks, R. F. and Fraumitz, J. M., *Ind. Eng. Chem. Fundamentals*, **3**, (1954).
- (6) Gardon, J. L., *JOURNAL OF PAINT TECHNOLOGY*, **38**, No. 492, 43 (1966).
- (7) Crowley, J. D., Teague, Jr., O. S., and Lowe, Jr., J. W., *JOURNAL OF PAINT TECHNOLOGY*, **38**, No. 495, 289 (1966).
- (8) Huggenmacher, J. E., *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, 1633 (1946).
- (9) Small, P. A., *J. Appl. Chem.*, **3**, 75 (1953).

\*\* Solvative Carbitol, Cellcelvite, and Propagath solvents, products of Union Carbide Corp.

†† Cellcelvite and Carbitol solvents.

Document 3

(受理: 昭和61年7月29日)

# ポリマーのSP値の予測—訂正と補足

井本 稔

先に本誌に接着剤の事を書き<sup>1)</sup>、ポリマーのSP値を予測する計算法のことを簡単に記した。そのさい不注意にも雑誌の名を書きがちがえた。文献番号24b) Small, J. Appl. Polym. Sci. は J. Appl. Chem. であった。そのこともあり、あらためてポリマーのSP値を予測する Small と Hoy と Fedors の報告をもうすとし詳しく書いておきたいと考える。

## 1. Small の場合<sup>2)</sup>

1953 年に出的報告で彼は溶液の熱力学から論じはじめ。きっちり詰められた8ページを超える論文は基礎的で時間をかけて勉強するに足りる。しかし、ことはすべて省略し、SP値の予測の所だけに限る。Small のその式は簡単に式(1)である。ポリマーのくり返し単位についてである。

$$SP = \delta = \frac{\sum F}{V} \quad (1)$$

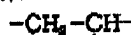
F というのは "molar-attraction constant" と彼が呼ぶもので、表1の値である。V はモル容積 (cm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup>) である。また F の単位は (cal cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup> mol<sup>-1</sup> である。

表1 F(cal cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup> mol<sup>-1</sup> の数値 (Small)

-CH <sub>3</sub>	214	H	80-100
>CH <sub>2</sub>	133	-O-	70
>CH-	28	>C=O	275
>C<	-93	-COO-	310 (エステル)
CH <sub>2</sub> =	190	CN	410
-CH=	111	-Cl	270-260
>C=	19	>CCl <sub>2</sub> の Cl	260
CH=	285	-CCl <sub>3</sub> の Cl	250
-C≡C-	222	-Br	340
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -	735	I	425
-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> - (o, m, p)	658	CF <sub>3</sub>	150
ナフタレン	1146	CF <sub>3</sub>	274
b 員環	105-115	-S-	225
g 員環	95-105	-SH	315
共役系	20-30	-ONO <sub>2</sub>	~440
		-NO <sub>2</sub>	~440

計算例をあげた方が早分りする。

## 例(1) ポリスチレン



$$\text{C}_8\text{H}_8, M=104$$

$$d=1.05$$

$$\text{実測 SP}=9.0$$

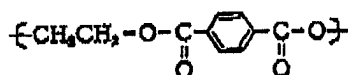
$$\sum F=133(\text{CH}_2)+28(\text{CH})+735(\text{C}_6\text{H}_5)=896$$

$$V=104/1.05=99$$

よって

$$\text{計算 SP}=896/99=9.05$$

## 例(2) ポリエチレンテレフタレート



1

$$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_4, M=192$$

$d=1.38$ , 実測 SP=10.7, 1 に対する計算は下記のごとくである。

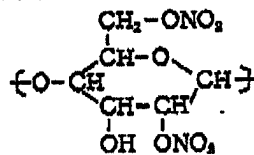
$$\sum F=2 \times 133(\text{CH}_2)+2 \times 310(\text{COO})+658(\text{C}_6\text{H}_4)=1534$$

$$V=192/1.38=139.1$$

よって計算 SP=11.0

Small は SP=10.7 と計算しているが、それには  $d=1.33$  としなければならぬ。

## 例(3) ニ硝酸セルロース



2

$$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_8, M=224, d=1.6, \text{実測 SP}=10.5$$

るが、ポリマーの密度  $d$  が必要である。ことに新しい構造を紙の上で書いて、その SP 値を知ろうとするとこの  $d$  が致命的なことになる。その点でこの Fedors の表 4 は役立つこととなる。彼はモル容積の  $V$  をそれぞれの基のモル容積  $\Delta v_i$  の和と考えるのである。

$$V = \sum \Delta v_i \quad (2)$$

そしてその  $\Delta v_i$  (25°C) を適当に表 4 のようにする。元素が SP は式 (8) である。

$$SP = (CED)^{1/2} = \left( \frac{\Delta H - RT}{V} \right)^{1/2} \quad (3)$$

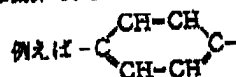
$\Delta H$  は蒸発熱である。この  $(\Delta H - RT)$  も

$$(\Delta H - RT) = \sum \Delta e_i \quad (4)$$

とする。そして

$$SP = \left( \frac{\sum \Delta e_i}{\sum \Delta v_i} \right)^{1/2} \quad (5)$$

とする。表 4 から計算するのだが、\*印のフェニル基だけは概算で、実際は次のように精算した方がよい由。



$$\begin{aligned} \sum \Delta e_i &= 4(\text{CH}) + 2(\text{C}) + 3(\text{共役二重結合}) \\ &\quad + 6 \text{ 員環} \\ &= 4 \times 1030 + 2 \times 1030 + 3 \times 400 + 250 = 7630 \\ \sum \Delta v_i &= 4 \times (13.5) + 2(-5.5) + 3 \times (-22) + 16 \\ &= 524 \end{aligned}$$

しかし表中の  $\Delta e_i = 7630$ ,  $\Delta v_i = 524$  とあっている。

例(1) 簡単なエポキシ樹脂

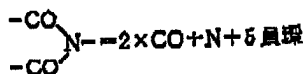
Hoy の場合の例(4)とした 6 について計算

$$\begin{aligned} \sum \Delta e_i &= 2 \times 1000 (\text{N}) + 4 \times 1180 (\text{CH}_2) + 2 \\ &\quad \times 820 (\text{CH}) + 2 \times 7120 (\text{OH}) + 3 \\ &\quad \times 7630 (-\phi-) + 1 \times 350 (\text{C}) + 2 \\ &\quad \times 1125 (\text{CH}_2) + 2 \times 800 (-\text{O}-) = 49690 \\ \sum v_i &= 277 \end{aligned}$$

$$SP = \left( \frac{49690}{277} \right)^{1/2} = (179.39)^{1/2} = 13.4$$

例(2) 上掲のポリアミドイミド(5)

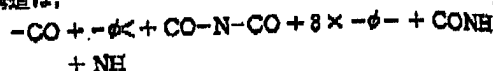
5 では問題になるのはイミド環だが、次のように考える。



$$\begin{aligned} \sum \Delta e_i &= 2 \times 4150 + 1000 + 250 = 9500 \\ \sum \Delta v_i &= 2 \times 108 + 9 + 16 = 236 \end{aligned}$$

として、あとは足し算すれば足りる。

構造は、



である。よって上の順に

$$\begin{aligned} \sum \Delta e_i &= 4150 + 7630 + 9500 + 8 \times 7630 + 8000 + 2000 \\ &= 54170 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \sum \Delta v_i &= 108 + 33.4 + 28.6 + 8 \times 52.4 + 9.5 + 4.5 \\ &= 244 \end{aligned}$$

$$\left( \frac{\sum \Delta e_i}{\sum \Delta v_i} \right)^{1/2} = \left( \frac{54170}{244} \right)^{1/2} = (222)^{1/2} = 14.9$$

これは大にすぎると思われる。

#### 4. 終りに

以上、前報の誤りを訂正し、加えて新しく全体を紹介した。簡単な硬化エポキシ樹脂の SP 値が出たと言っても構築性高分子が溶解するとは思えないが興味がある。以上の 3 種の計算法で、どの方法が最良か、は見当が全くつかない。その高分子の密度  $d$  が分っておれば Hoy の方法が ( $d$  が分らねば Fedors の方法しか仕方がない) 何だか計算しやすいように思う。なお Small の方法は黄慶釜さんが 1962 年に紹介されている<sup>4)</sup>。なお私は別に  $T_g$  の予測法もまとめておいたが、こういう構造の高分子(または接着剤)はこれくらいの SP と  $T_g$  をもつだろう、と机上の計算をすることができれば楽しいだろう、と思う。

なお、他にも SP (や  $T_g$ ) の予測法の報告があるだろうと想像する<sup>5)</sup>。御教示をたまわることができれば幸甚である。

#### 文 献

- 1) 井本 睦, 日本接着協会誌, 22, 314 (1986).
- 2) P. A. Small, J. Appl. Chem., 3, 71 (1953).
- 3) K. L. Hoy, J. Paint Technology, 42, 76 (1970).
- 4) M. Ghosh, K. Maiti, J. Macromol. Sci.-Chem., A22, 1463 (1985).
- 5) R. T. Fedors, Polymer Engineering and Science, 14, 147 (1974).
- 6) 黄 慶釜, 「接着の化学と実際」, 第 10 刷(高分子刊行会, 1981), p. 24.
- 7) 井本 睦, 接着, 30, 258 (1985).
- 8) 黄 慶釜, 「日本接着協会編, 接着ハンドブック, 第 2 版」(日刊工業新聞社, 1971), p. 110 に D. W. Van Krevelen 法というのが紹介されているが, Small や Hoy と類似のものらしいので省略した。

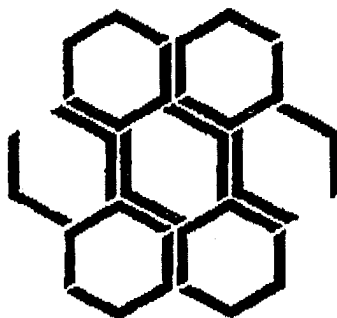
Document 4

Doc. 4

日本化学会編

# 高分子化学の基礎

井本 登著  
井本立也



新基礎化学シリーズ⑥

大日本図書

## 元素の周期表の族番号表記について

国際純正応用化学連合 (IUPAC) は1990年の無機化学命名法規則により、従来の亜族方式を改め「1～10族」方式を採用しました。従来の亜族方式はA, Bのつけ方に二様の方法があり、混乱が起っていたからです。

日本化学会もこれに従って1994年以降は、新方式を採用することにしました。中等教育の教科書も新方式を採用しています。本シリーズもこれに準拠することになりますが、本文を直ちに改訂しにくいので、旧方式表記を続けます。旧方式表記の族番号は下記の新方式の族番号に読み替えて下さい。

周期表の族番号

新方式	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
旧方式	1A	2A	3A	4A	5A	6A	7A	8	9	8

新方式	11	12	13	14	15	16	17	18
旧方式	1B	2B	3B	4B	5B	6B	7B	0

2 高分子の熱的性質	225
2・1 ガラス転移点	228
2・2 高分子の比熱	233
2・3 高分子の融解	235
3 高分子の力学的性質	249
3・1 力と変形	249
3・2 弾性	254
3・3 粘性	259
3・4 粘弾性	264
3・5 緩和とタイムプ	265
3・6 変形された模型	274
3・7 非線形弾性	283
3・8 重ね合わせの原理	285
3・9 その他の粘弾性	285
4 高分子溶液の性質	295
4・1 溶解度	298
4・2 溶液の熱力学性質	299
4・3 高分子溶液の浸透圧	308
4・4 高分子溶液の相分離	311
4・5 光散乱	317
4・6 光降平野	325
4・7 高分子電解質の溶液	329
第II部「高分子の物性」のための参考書	335
索引	339

## 第I部 高分子の合成



子間が遠ざかっているもの、あるいは結晶化度の高いものは、この第2段階が起らない。

高分子が溶媒にどこまで溶けるかということは、低分子の場合のように理論的にたしかめるのはむずかしい。それは分子が大ききく、多分子性であり、粘度が大ききく、また結晶領域の影響もあるからである。しかしこれまでのいろいろな経験からすると、大まかながら、つぎのようにいえるであろう。

(a) 化学構造の似たものは溶けやすい。たとえば、PVAと水はいずれも-OHをもっている。ポリスチレンはベンゼンに溶ける。このことは大むかしから、Like dissolves likeと格言はいていわれていることにしたがう。(b) ポリマーの分子量が大きくなると、溶解度が減ってくる。分子が大きいと、溶媒分子の間にまぎれこんでゆくのがむずかしくなるといってもいいだろうし、あるいはまた分子が大きいと、それだけ分子間どうしのひっぱり合いが大きくなり、分散しにくいともいえる。

(c) 同じくポリマーの融点が上がると、溶解度は下がる。融点が高いということは、分子間のひっぱり合いが強いことだから、上と同じ意味になる。だから結晶性がふえたと、溶けにくくなる。

以上の大ざっぱな概念は、理論的にも証明されうることだが、溶解性をあらわすもう少しちがった考え方もある。それにはまず溶解とはどういう意味か、ということをしらべてみる必要がある。

溶質が溶媒に溶けるためには、溶質分子どうしのひっぱり合いや、溶媒分子のひっぱり合いに、匹敵するぐらいの溶質-溶媒分子のひっぱり合いがなければならぬ。そのときはじめ、溶質分子は溶媒分子の中に分散してゆくであろう。その溶質分子どうし、溶媒分子どうしのひっぱり合いは、それらの分子集団から、1個の分子をひき離すに要するエネルギーであらわすことができる。これを凝集エネルギーという。それはその溶媒の融点・沸点・分子重などから推定することができる。ただし、高分子の場合は融点がないから、融点と沸騰の温度などから推定する。また凝集エネルギーは、單位・体積あたりにとる。したがって単位は cal/cc である。これを凝集エネルギー

## 4 高分子溶液の性質

### 4.1 溶解度

線状高分子の中には適当な濃度さえ遇ふととができる。それに溶かして溶液とすることができ。たとえばポリ塩化ビニル(PVC)はテトラヒドロフラン(THF)に、ポリビニルアルコール(PVA)は水に溶ける。しかし食塩や糖。類が大量に水に溶けるように、濃い濃度まで溶かすことはむずかしい。PVCがTHFに溶けるのは、重量でたかだか16~18%までである。このような高分子の世界では、まずそれを溶かすのにどのような溶媒がよいのか、またその溶媒にはどこまで溶けるのかという問題が起ってくる。さらに溶けた溶液は、どのような性質を示すかということも重要である。本章ではこのようなことについて考えてゆくことにする。

まず、ポリマーを溶媒に溶かす実験をしてみるよう。還流冷却器とかきま棒をつけた三口フラスコの中に、テトラヒドロフラン 200ml を入れ、それをウェンパーバスで沸点にあたためたがら、少しずつPVC粉を加えてゆく。その状況をみてみると、ポリマーはおおむね2段階で溶けてゆくのがわかる。

第1段階：溶媒がポリマーの中に吸いこまれてゆき、ポリマー粉は大きくふくれあがり、だんだん透明になり、かつさらに大きくなる。これを膨潤とよぶ。

第2段階：この膨潤したかたま(ゲル)は、だんだんと液体の中に溶けこんで分散し見えなくなり、はじめて溶液となる。この第2段階のほうだけが、実はかきま棒の影響を大きく受ける。ところが実験したのも、水素結合で分

—密度 cohesive energy density (CED) という。さらにこの CED の平方根 (CED)<sup>1/2</sup> を溶解度パラメータ solubility parameter (SP) という。表4-1に若干の溶解度の、表4-2にポリマーの SP 値を示す。表4-1および表4-2の一部は Mark のまとめた表から採りかきかきしたものである<sup>1)</sup>。

表4-1 若干の溶媒の SP 値

溶	媒	SP (cal/cc) <sup>1/2</sup>	溶	媒	SP (cal/cc) <sup>1/2</sup>
エー	ン	7.00	ジメチルサルファイド		9.4
n-ヘ	キ	7.40	1,4-ジオキソ		9.95
ジエチルエー	テ	7.5	アセト		10.0
シクロヘキサン		8.2	n-ブタノール		11.4
メチ	ル	8.75	イソプロピルアルコール		11.5
トル	エン	8.93	アセトニトリ		12.1
ベン	ゼン	9.15	エチルアルコール		12.7
ステ	レン	9.20	メチルアルコール		14.3
クロロホルム		9.3	水		23.4

表4-2 若干のポリマーの SP 値

ポリマー	SP (cal/cc) <sup>1/2</sup>	ポリマー	SP (cal/cc) <sup>1/2</sup>
ポリエチレン	7.9	ポリスチレン	8.6
ポリイソブチレン	8.3	ポリメチルメタクリレート	9.1
天然ゴム	8.4	ブタジエン-25	9.35
ポリブタジエン(90化重合)	8.4	ビニルピリジン75-25	9.5
スチレン-ジビニルベンゼン	8.5	N-ブチル化ベンゼン	9.5
ポリスチレン-ブタジエン15	8.50	ポリエチレンジブタジエン	10.7
75-25	8.55	ナイロン 66	13.6
50-50	8.67	ポリアクリロニトリル	15.4

本節から少し離れるが、表4-2をみてみると、SP 値が上がって CED の小さいものは(ポリエチレンをのぞき)ゴム、大きいものは樹脂、プラスチックはその中間であるということがわかる。これは前章でのべた硬軟とスベリ

・ H. Mark and A. V. Tobolsky, "Physical Chemistry of High Polymeric Systems" (1950年), という本は今日ではまさに古典的であるが、この方面の名著であり、その名前はまがねとろえない。

る商標の形における、この3者の関係とよく似ている。やはり分子間の凝集エネルギーの大きいものは、結晶化しやすく、したがって繊維として使いやすことを示しているのである。

それはさておき、溶媒は溶質分子間のひっぱり合い、溶媒分子間のひっぱり合いに對して、溶質溶媒間のひっぱり合いが等しいか、あるいは大きいとくに起こるとのべたが、考えなおしてみると、溶媒間のひっぱり合いと溶媒間のひっぱり合いとが、同じであるときにも起こりうる。ごく単純な具体例でいえば、人間間の親しさと、白人間の親しさが同一であるなら、黒人と白人とは親しくなりうる——そのどちらかが他方より、より強く固結してしまふと、黒人・白人の親睦ができなくなるということである。そこでこの場合も、溶媒とポリマーの SP 値が等しくなければ、溶解できないということになる。このことは次節でまたのべる。

溶解度パラメータ SP は、このようない理由からポリマーの溶媒を選択するときに利用される。それのみならず、溶着剤をえらぶときにも使われる。それは接着剤と、それをくっつける被着材の SP 値が等しいときに、両者のひっぱり合いが強くなるという、上とまったく同じ考え方に立脚している。

#### 4-2 溶媒の熱力学的性質

一般に化学変化や相変化などの変化が起こるときには、変化の前後の自由エネルギーの差  $\Delta F$  をとり、それが負値をとるときには、この変化が起こりやすいとされている。それは熱力学の教えるところである。またその熱力学によると、自由エネルギー変化  $\Delta F$  の中味は、エンタルピー変化  $\Delta H$  とエンタルピー変化項  $-T\Delta S$  とからなり立っている。つまり  $\Delta F = \Delta H - T\Delta S$  である。この溶媒の場合は、溶質が溶媒の中へ乱雑に分散してゆくのであるから、前にものべたように、エンタルピー変化は正である。つまり  $\Delta S > 0$  である。また絶対温度も必ず正である。したがって  $\Delta F (= \Delta H - T\Delta S)$  の正負は、 $\Delta H$  の正負および大きさによってきまってくる。  $\Delta H$  はこの場合いふまでもなく混合熱である。もしポリマーと溶媒との間になんらかの相互作用が

重平均分子量 Weight-average molecular weight	43	レドックス重合 Redox polymerization	62
良溶媒 Good solvent	300	連鎖移動定数 Chain transfer constant	37
冷延伸 Cold drawing	217	連鎖反応 Chain reaction	17, 20
レイシ-散乱 Rayleigh scattering	318	ワ行 Vaiensonベルグ効果 Waisenberg effect	235
レオロジー Rheology	253		
レゾール Resol	166		

# 著者略名

昭和17年 大阪大学工学部卒業  
昭和20年 大阪大学工学部卒業  
昭和22年 大阪大学工学部卒業  
昭和24年 大阪大学工学部卒業  
昭和26年 大阪大学工学部卒業  
昭和28年 大阪大学工学部卒業  
昭和30年 大阪大学工学部卒業  
昭和32年 大阪大学工学部卒業  
昭和34年 大阪大学工学部卒業  
昭和36年 大阪大学工学部卒業  
昭和38年 大阪大学工学部卒業  
昭和40年 大阪大学工学部卒業  
昭和42年 大阪大学工学部卒業  
昭和44年 大阪大学工学部卒業  
昭和46年 大阪大学工学部卒業  
昭和48年 大阪大学工学部卒業  
昭和50年 大阪大学工学部卒業  
昭和52年 大阪大学工学部卒業  
昭和54年 大阪大学工学部卒業  
昭和56年 大阪大学工学部卒業  
昭和58年 大阪大学工学部卒業  
昭和60年 大阪大学工学部卒業  
昭和62年 大阪大学工学部卒業  
昭和64年 大阪大学工学部卒業  
昭和66年 大阪大学工学部卒業  
昭和68年 大阪大学工学部卒業  
昭和70年 大阪大学工学部卒業  
昭和72年 大阪大学工学部卒業  
昭和74年 大阪大学工学部卒業  
昭和76年 大阪大学工学部卒業  
昭和78年 大阪大学工学部卒業  
昭和80年 大阪大学工学部卒業  
昭和82年 大阪大学工学部卒業  
昭和84年 大阪大学工学部卒業  
昭和86年 大阪大学工学部卒業  
昭和88年 大阪大学工学部卒業  
昭和90年 大阪大学工学部卒業  
昭和92年 大阪大学工学部卒業  
昭和94年 大阪大学工学部卒業  
昭和96年 大阪大学工学部卒業  
昭和98年 大阪大学工学部卒業  
昭和100年 大阪大学工学部卒業

# 著者立役

昭和17年 大阪大学工学部卒業  
昭和20年 大阪大学工学部卒業  
昭和22年 大阪大学工学部卒業  
昭和24年 大阪大学工学部卒業  
昭和26年 大阪大学工学部卒業  
昭和28年 大阪大学工学部卒業  
昭和30年 大阪大学工学部卒業  
昭和32年 大阪大学工学部卒業  
昭和34年 大阪大学工学部卒業  
昭和36年 大阪大学工学部卒業  
昭和38年 大阪大学工学部卒業  
昭和40年 大阪大学工学部卒業  
昭和42年 大阪大学工学部卒業  
昭和44年 大阪大学工学部卒業  
昭和46年 大阪大学工学部卒業  
昭和48年 大阪大学工学部卒業  
昭和50年 大阪大学工学部卒業  
昭和52年 大阪大学工学部卒業  
昭和54年 大阪大学工学部卒業  
昭和56年 大阪大学工学部卒業  
昭和58年 大阪大学工学部卒業  
昭和60年 大阪大学工学部卒業  
昭和62年 大阪大学工学部卒業  
昭和64年 大阪大学工学部卒業  
昭和66年 大阪大学工学部卒業  
昭和68年 大阪大学工学部卒業  
昭和70年 大阪大学工学部卒業  
昭和72年 大阪大学工学部卒業  
昭和74年 大阪大学工学部卒業  
昭和76年 大阪大学工学部卒業  
昭和78年 大阪大学工学部卒業  
昭和80年 大阪大学工学部卒業  
昭和82年 大阪大学工学部卒業  
昭和84年 大阪大学工学部卒業  
昭和86年 大阪大学工学部卒業  
昭和88年 大阪大学工学部卒業  
昭和90年 大阪大学工学部卒業  
昭和92年 大阪大学工学部卒業  
昭和94年 大阪大学工学部卒業  
昭和96年 大阪大学工学部卒業  
昭和98年 大阪大学工学部卒業  
昭和100年 大阪大学工学部卒業

高分子化学の発展 昭和17年1月1日

1975年8月1日 第1版発行

2001年2月10日 第15版発行

著者 日本化学会

発行所 金子賢太郎

大日本図書株式会社

〒100 東京都中央区銀座1-10-10

電話(03)261-4171(代表) 1000(東京)

郵便コード 03100-1-010

© M. Imoto & T. Imoto 1975 西国出版印刷 阿土製本

Printed in Japan ISBN 4-477-14105-3